

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 10 August 2000 (10.08.00)	
International application No.: PCT/JP00/00645	Applicant's or agent's file reference: T531,MS-157
International filing date: 07 February 2000 (07.02.00)	Priority date: 05 February 1999 (05.02.99)
Applicant: ANDO, Katsuhiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

26 June 2000 (26.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi
Osaka 532-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference T531,MS-157	
International application No. PCT/JP00/00645	International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning:			
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address 1) YASUTOMI, Yasuo 2) FURUTANI, Shinya 3) MURAKAMI, Kanako Recruit Shin Osaka Bldg. 4F 14-22, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan		State of Nationality	State of Residence
		Telephone No. 06-6300-3556	
		Facsimile No. 06-6300-3557	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address Chuo Building 4-20, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan		State of Nationality	State of Residence
		Telephone No. 06-6300-3556	
		Facsimile No. 06-6300-3557	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned		
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned		
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Y. KUWAHARA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/00, C08G65/336, C08G81/00, C08G59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L71/00-71/14, C08G65/00-65/48,
C08G81/00-81/02, C08G59/00-59/72Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 91/15533, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 17 October, 1991 (17.10.91), Claims; page 4, upper right column, lines 3-8 &AU, 650871, B&EP, 476150, B&JP, 3-507017, A&US, 5296582, A&D E, 69115811, T2&ES, 2082203, T2	1-4
Y	JP, 4-292616, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 16 October, 1992 (16.10.92), Claims; [0020] (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-179744, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Claims; Par. No. [0015], [0036] - [0039] (Family: none)	1-4
A	EP, 109979, A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 13 June, 1984 (13.06.84), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 9-296046, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
considered to be of particular relevance	document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"E" earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 April, 2000 (27.04.00)Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

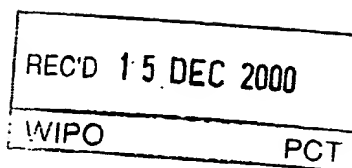
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-62205, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 5-287187, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims (Family: none)	1-4

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 T 5 3 1, MS-1 5 7	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 0 6 4 5	国際出願日 (日.月.年) 0 7 . 0 2 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 5 . 0 2 . 9 9
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ C 0 8 L 7 1 / 0 0, C 0 8 G 6 5 / 3 3 6, 8 1 / 0 0, 5 9 / 4 0		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

<p>1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。</p> <p>2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。</p> <p><input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。</p>
<p>3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎</p> <p>II <input type="checkbox"/> 優先権</p> <p>III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成</p> <p>IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明</p> <p>VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献</p> <p>VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見</p>

国際予備審査の請求書を受理した日 2 6 . 0 6 . 0 0	国際予備審査報告を作成した日 2 9 . 1 1 . 0 0	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493	4 J 9 5 4 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

1-4

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-4

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

1-4

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告で示された文献1 (WO, 91/15533, A) 及び文献2 (JP, 4-292616, A) には、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び、エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物が記載されている。

請求の範囲1-4に記載された発明と上記文献1, 2とを比較すると、両者は分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率に関する記載の有無の点で相違している。

しかしながら、上記文献1, 2には、反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在する場合に硬化物としての機械的特性が向上する旨記載されており（文献1：第4頁右上欄第3-8行、文献2：【0020】）、かつ、本願発明と同様の分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率を有するポリオキシアルキレン重合体自体は、例えば国際調査報告で示された文献3 (JP, 7-179744, A) に記載されているように、当該分野において周知のものである以上、上記文献1, 2に記載された発明の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体として、機械的特性の向上等を考慮して、本願発明と同様の分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率を有するものを適用することは、当業者が容易になし得るものと認められ、また、それによって奏される効果も当業者が容易に予測しうる程度のものと認められるから、請求の範囲1-4に記載された発明は進歩性を有しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 T 5 3 1, 書類記号 MS-157	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00645	国際出願日 (日.月.年) 07.02.00	優先日 (日.月.年) 05.02.99
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 L 71/00, C 08 G 65/336, C 08 G 81/00, C 08 G 59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 L 71/00-71/14, C 08 G 65/00-65/48,
C 08 G 81/00-81/02, C 08 G 59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 91/15533, A (鐘淵化学工業株式会社) 17. 10 月. 1991 (17. 10. 91) 特許請求の範囲及び第4頁右上欄第3-8行& AU, 65087 1, B&EP, 476150, B&JP, 3-507017, A& US, 5296582, A&DE, 69115811, T2&E S, 2082203, T2	1-4
Y	JP, 4-292616, A (鐘淵化学工業株式会社) 16. 10 月. 1992 (16. 10. 92) 特許請求の範囲及び【0020】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493



THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-179744, A (三洋化成工業株式会社) 18. 7 月. 1995 (18. 07. 95) 特許請求の範囲、【0015】及び【0036】-【0039】 (ファミリーなし)	1-4
A	EP, 109979, A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI K AISHA) 13. 6月. 1984 (13. 06. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 9-296046, A (三洋化成工業株式会社) 18. 11 月. 1997 (18. 11. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 7-62205, A (旭硝子株式会社) 7. 3月. 1995 (07. 03. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 5-287187, A (鐘淵化学工業株式会社) 2. 11 月. 1993 (02. 11. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference T531,MS-157	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00645	International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 71/00, C08G 65/336, 81/00, 59/40		
Applicant KANEKA CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 26 June 2000 (26.06.00)	Date of completion of this report 29 November 2000 (29.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1 (WO, 91/15533, A) and document 2 (JP, 4-292616, A) cited in the international search report describe a curable resin composition comprising a polyoxyalkylene polymer containing reactive silicon groups and an epoxy resin.

The inventions set forth in Claims 1-4 differ with the descriptions in documents 1 and 2 with respect to the presence or absence of a description concerning the rate of incorporation of the reactive silicon groups on the ends of the molecular chain.

However, documents 1 and 2 state that when reactive silicon groups are present at the terminal ends of the molecular chain, the mechanical properties of the cured product are improved (document 1, page 4, upper right column, lines 3-8; document 2, Par. No. 0020). Furthermore, as described, for example, in document 3 (JP, 7-179744, A) cited in the international search report, polyoxyalkylene polymers per se with a rate of incorporation of reactive silicon groups on the terminal ends of the molecule that are similar to those in the inventions of this application are widely known. In light of the improvement in mechanical properties and the like, this examination finds that persons skilled in the art can easily utilize a polymer having a rate of incorporation of reactive silicon groups at the terminal ends of the molecule similar to that of the inventions in this application as the polyoxyalkylene polymer having reactive silicon groups in the inventions described in documents 1 and 2. This examination also finds that the resultant effect can also be easily predicted by persons skilled in the art. Therefore, the inventions set forth in Claims 1-4 do not appear to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類7 C08L 71/00, C08G 65/336, 81/00, 59/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46300 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00645 (22) 国際出願日 2000年2月7日(07.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/28260 1999年2月5日(05.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/J] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 安藤克浩(ANDO, Katsuhiko)[JP/J] 〒674-0067 兵庫県明石市大久保町大久保町996 Hyogo, (JP) 稲家 徹(INAYA, Toru)[JP/J] 〒671-0101 兵庫県姫路市大塩町1965-49 Hyogo, (JP) 日下部正人(KUSAKABE, Masato)[JP/J] 〒657-0042 兵庫県神戸市灘区烏帽子町2丁目3-5-202 Hyogo, (JP) 岩切 浩(IWAKIRI, Hiroshi)[JP/J] 〒651-2277 兵庫県神戸市西区美賀多台2丁目9番4号 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: CURABLE RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 硬化性樹脂組成物 (57) Abstract A curable resin composition which comprises (I) a polyoxyalkylene polymer containing reactive silicon groups incorporated into at least 85% of the ends of the molecular chain as determined by ¹ H-NMR spectrometry and (II) an epoxy resin. The composition gives a cured article improved in tensile strength, tensile shear bonding strength, and adhesion to various adherends.		

(57)要約

(I) 分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び、(II) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物を提供する。これから得られる硬化物は、引張り強度や引張り剪断接着強さ、および種々の被着体への接着性が向上する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

硬化性樹脂組成物

技術分野

- 5 本発明は、接着剤、コーティング剤等の種々の分野において広く使用することができる、強靱でかつ高い接着強度を有する他、種々の被着体への接着性が良好な硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- 10 エポキシ樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層板等の幅広い用途に使用されているが、硬化物が脆い為に接着剤等に使用した場合、剥離強度が小さいという欠点があった。

- これに対し、このようなエポキシ樹脂に、常温硬化後ゴム状弾性体となる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体をブレンドしてなる組成物の使用により、硬化物の脆さおよび剥離接着強度が向上することが提案されている（例えば、特開昭61-268720号）。

しかしながらこのような組成物は、硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さがエポキシ樹脂単独硬化物に比べ劣ることから、高い強度が必要な用途にはこれまで用いることができなかった。

- 20 また、特公平7-2828号には、このような組成物において反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の分子量分布を狭くすることにより、硬化前の取り扱いを容易にし、硬化物の引張り特性、耐薬品性及び耐水性を向上させることを提案している。

- 25 いずれにおいても、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体のケイ素基導入率と、接着強度や接着性との関係については言及されていない。

発明の要約

本発明の目的は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂からなるブレンド硬化物の強靱性、高剥離強度を維持し、かつ、硬化物の引

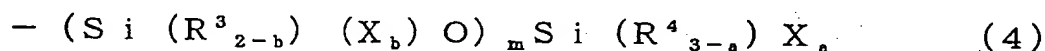
張り強度や引張り剪断接着強さ、及び、種々の被着体への接着性が向上した組成物を提供することである。

すなわち本発明は、(I) 分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び、(II) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物である。

発明の詳細な開示

本発明の目的は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物において、前者の分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率を¹H-NMR分析により85%以上とすることにより達成される。

本発明でいう反応性ケイ素基とは、相互間の縮合反応によりシロキサン結合を形成して架橋し得る基であり、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(4)で表わされる基が挙げられる。



(式中R³およびR⁴はいずれも炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R³またはR⁴が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく、異なっているもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の-Si(R³_{2-b})(X_b)-O-基におけるbは異なっているもよい。mは0から19の整数を示す。但し、a+Σb≥1を満足するものとする。)

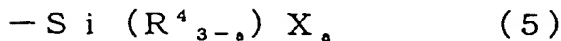
上記Xのうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、

イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、
(a + Σ b) は1から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケ
イ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なっ
ていてもよい。

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロ
キサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程
度でもよい。

なお、下記一般式(5)で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好
ましい。



(式中R⁴、X、aは前記と同じ。)

また上記一般式(4)または(5)におけるR³、およびR⁴の具体例として
は、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロア
ルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、R' がメ
チル基やフェニル基等である(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキ
シ基などが挙げられる。R³、R⁴、R' としてはメチル基が特に好ましい。

ポリオキシアルキレン重合体(I)においては、(4)或いは(5)式で例示
される反応性ケイ素基の分子鎖末端への導入率が、¹H-NMR分析により85
%以上である。反応性ケイ素基の導入率が85%以上であることにより、強靱性、
高剥離強度を維持するとともに、硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さ、お
よび、種々の被着体への接着性を向上させることができる。上記導入率が85%
未満では、硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さ、および、種々の被着体へ
の接着性が充分でなく、本発明の効果を達成できない。反応性ケイ素基導入率は、
硬化物のより優れた物性発現のために90%以上が好ましく、更に優れた物性を
得るには95%以上がより好ましい。更に好ましくは98%以上である。

このような反応性ケイ素基の導入率を測定するには種々の方法が考えられるが、
本発明においては、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体(I)の¹
H-NMR分析により行う。すなわち反応性ケイ素基の導入率は、¹H-NMR

により反応性ケイ素基の導入された末端と導入されていない末端の積分値を比較することで、全分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入された末端の割合として定義できる。

5 反応性ケイ素基の数は、1分子当り1個以上あれば良いが、十分な硬化性を得るという点では平均1.5～4個が好ましい。

本発明に使用される(I)成分のポリオキシアルキレン重合体の主鎖構造としては、 $-R-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、Rは炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

Rの具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。Rとしては特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

15 (I)成分のポリオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得ることができる。

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

25 モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のア

ルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリアルグリシジルエーテル類等が挙げられる。

触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボランエーテラート等の酸性触媒、アルミノポルフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-
5 グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が好ましいがそれ以外のものであってもよい。

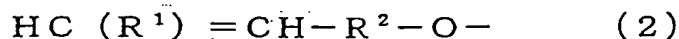
この他、ポリオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、KCH₃、NaO
10 CH₃等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えばCH₂Cl₂、CH₂Br₂等による鎖延長等によっても得ることができる。

本発明の(I)成分であるポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。特に、

(a) 1分子中に一般式(1)：

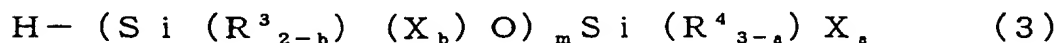


または一般式(2)：



(式中R¹は炭素数10以下の炭化水素基、R²は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価
20 の有機基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体と、

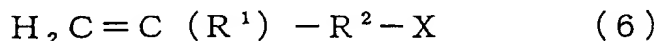
(b) 一般式(3)：



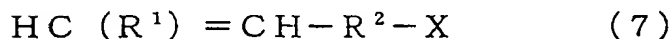
(式中R³、R⁴、X、a、b、mは前記と同じ。)で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が、
25 分子鎖末端に85%以上の反応性ケイ素基を導入できるという点で好ましい。

(a) 成分である末端に(1)または(2)で示される不飽和基を有するポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などに

より結合させる方法等が挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリオキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-\text{OM}$ (M は Na または K 等) を生成した後、一般式 (6) :



5 または一般式 (7) :



(式中 R^1 , R^2 は前記と同じ。) で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

更に (6)、(7) を詳細に説明すると、 R^1 としては例えば直鎖アルキル基、
 10 例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルやアリール基、例えばフェニル基等を示すことができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応性の点からは、メチル基が特に好ましい。 R^2 は炭素数1から20の2価の有機基
 15 で、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等の基が例示される。合成が容易である点
 20 で $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ が好ましい。更に、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

一般式 (6) または (7) で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、
 例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}$
 25 H_2-Br 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 等が挙げられ、特に、反応性の点から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。更に、原料入手、および合成の容易さから、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$

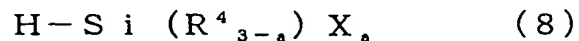
C 1 が特に好ましい。

不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基や $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物を用いることもできる。

5 (b) 成分である反応性ケイ素基含有化合物としては、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に 1 個以上有し、かつ 1 個以上の $\text{Si}-\text{H}$ 基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば一般式 (3) :



10 で表わされる化合物が挙げられるが、特に一般式 (8) :



で表わされる化合物が入手性の点から好ましい。

(式中 R^3 , R^4 , X , a , b , m は前記と同じ。)

一般式 (3) または (8) の化合物を具体的に例示するならば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、
 15 トリメチルシロキシメチルクロロシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-
 ブロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエト
 キシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメ
 トキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシ
 20 ジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェ
 ニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルア
 セトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラ
 ン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケ
 トキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロ
 25 キシシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、トリス(アセ
 トキシメート)シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオ
 キシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特
 にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ま
 しい。

(c) 成分であるV I I I族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のV I I I族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、
5 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロキ
10 サン、環状シロキサンが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例は1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ド
15 デカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1, 9-デカジエンが特に好ましい。

なお、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号に開示されている。

触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基1モルに対して白
20 金触媒を 10^{-1} から 10^{-8} モル使用することが好ましく、更に好ましくは 10^{-3} から 10^{-6} モルの範囲で使用することができる。触媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

25 ヒドロシリル化反応は、通常 $10 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $20 \sim 120^\circ C$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100^\circ C$ の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの溶剤を用いることができる。

ヒドロシリル化反応の触媒としては、これ以外にも $AlCl_3$ や $TiCl_4$ 等も使用することができる。

ヒドロシリル化反応の反応促進という点では、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平 8—283339）や硫黄添加を行うのが好ましい。硫黄の添加は高価な白金触媒の増量などに伴うコストアップや残留触媒の除去などの問題を起こさず製造時間の短縮を可能とし製造コスト削減、さらには生産性のアップに寄与する。

硫黄化合物としては硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、チオケトン等が挙げられ、特に硫黄が好ましいがこれに限定されるものではない。液相反応系に硫黄化合物を添加するには、例えば反応液や溶媒の一部にあらかじめ硫黄化合物を溶解混合してから全体に一様に分散することができる。例えばトルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に硫黄化合物を溶解してから添加することができる。

硫黄化合物の添加量については、例えばその量が金属触媒モル数を基準として 0.1～10 倍量、もしくはアルケニル基のモル数を基準として 0.002～0.1 倍量、あるいは反応液全重量を基準として 1～500 ppm であるような範囲で設定することができる。添加量が少ないと硫黄添加の効果が十分に達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎる場合には触媒活性を低下させたり、反応を阻害するような問題が起こる場合もあり、添加量を適切に選定することが好ましい。

ヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下でも行うことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることが好ましい。

ヒドロシリル化反応において、ヒドロシリル化反応を行う際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみからなってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応を行う際には、可燃性物質取扱いの安全性の観点から反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することがある。しかしながら、反応器気相部が窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下である

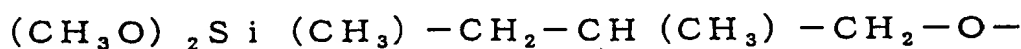
場合には、ヒドロシリル化の反応系条件によっては反応速度が低下する場合もある。

5 ヒドロシリル化反応では、反応器気相部の酸素濃度を爆発性混合組成を回避する値に設定することにより、酸素存在下で安全にヒドロシリル化反応を促進することができる。反応器気相部の酸素濃度は、例えば0.5～10%とすることができる。

さらにヒドロシリル化反応においてポリオキシアルキレン重合体、反応溶媒が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス{メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えばフェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることもできるがこれらに限定されるものではない。

上記(I)成分に用いるポリオキシアルキレン重合体は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

25 また、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体(I)において反応性ケイ素基が導入された分子鎖末端は、次式で表されることが特に好ましい。このような末端は、エステル結合やアミド結合などを含んでいないため、得られる硬化物が耐候性などに優れたものとなる。



ポリオキシアルキレン重合体 (I) の分子量には特に制限はないが、数平均分子量が 1, 000 から 100, 000 であることが好ましい。数平均分子量が 1, 000 以下では得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の硬化物が脆くなり、100, 000 以上では官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、ポリマーの粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が 1, 000 から 50, 000 であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の粘度の点から好ましく、5, 000 ~ 50, 000 であることが機械物性発現上特に好ましい。

ここでのポリオキシアルキレン重合体の数平均分子量とは、JISK1557 の水酸基価の測定方法と、JISK0070 のよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、ポリオキシアルキレン重合体の構造を考慮して求めた数平均分子量と定義している。また、数平均分子量の相対測定法として一般的なGPC測定により求めたポリスチレン換算分子量と上記末端基分子量の検量線を作成し、GPC分子量を末端基分子量に換算して求めることも可能である。

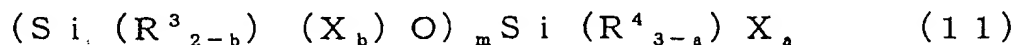
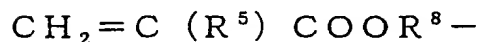
更に (I) 成分として反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体の変性体を用いることもできる。代表的な変性体としては、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体存在下に、下記一般式 (9) で表される炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマーおよび (又は) 下記一般式 (10) で表される炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アクリルエステルモノマーおよび (又は) 下記一般式 (11) で表される反応性ケイ素基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られるものである。その他 (9)、(10)、(11) の重合物を反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とブレンドしたものも使用することができる。



(式中 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素数 1 から 8 のアルキル基を示す)



(式中 R^5 は前記に同じ。 R^7 は炭素数 10 以上のアルキル基を示す)



(式中 R^5 は前記に同じ。 R^8 は炭素数 1～6 の 2 価のアルキレン基を示す。

5 R^3 , R^4 , X , a , b , m は前記と同じ。)

前記一般式 (9) の R^6 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数 1～8、好ましくは 1～4、さらに好ましくは 1～2 のアルキル基を挙げることができる。なお一般式 (9) で表されるモノマーは 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

10 前記一般式 (10) の R^7 としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などの炭素数 10 以上、通常は 10～30、好ましくは 10～20 の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式 (10) で示されるモノマーは 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

前記一般式 (11) の R^8 としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などの炭素数 1～6、好ましくは 1～4 を挙げることができる。 R^8 と結合する反応性ケイ素基としては、例えばトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等を挙げることができる。なお一般式 (11) で表されるモノマーは 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

20 この重合には式 (9)、(10)、(11) 以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、
25 ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどのモノマーが挙げられる。この場合、重合した式 (9)、(10)、(11) のモノマーの合計が重合したモノマー全体の 50% 以上、特に 70 重量% 以上

であることが好ましい。

本発明の (I I) 成分であるエポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂や
5 これらを水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタンプレポリマーの末端をエポキシ化したウレタン変性エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルーエーテル等の難燃型エポキシ樹脂等が挙げられる。
10

(I I) 成分の使用量は (I) 成分のポリオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1~500部、さらには10~200部の範囲が好ましい。0.1部未満では引張り剪断接着強さが十分得られず、500部を超えると剥離接着強さの低下等の悪影響が出る場合があり好ましくない。

15 本発明では、ポリオキシアルキレン重合体 (I) とエポキシ樹脂 (I I) との相溶性の向上や、配合物の接着性を向上させる等の目的で、更に、エポキシ基と反応し得る官能基及び反応性ケイ素基を有する化合物、又は、エポキシ基と反応性ケイ素基とを有する化合物を添加することができる。

このようなエポキシ基と反応し得る官能基及び反応性ケイ素基を有する化合物、
20 又は、エポキシ基と反応性ケイ素基とを有する化合物の具体例としては、例えば
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；
25

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシルエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、
5 N-β-(N-カルボキシルメチルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；アミノ基含有シラン類と各種ケトンとの脱水縮合により得られるケチミン化シラン類等が挙げられる。本発明では、これらシリコン化合物を単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。斯かるシリコン化合物は、(I)成分と(II)成分の合計量を100部とした場合、
10 通常0.1~20部程度の範囲、好ましくは0.2~10部程度の範囲で配合されるのが良い。

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてシラノール縮合触媒、エポキシ樹脂硬化剤、種々の充填剤、可塑剤、溶剤やその他の添加剤等を添加することができる。

15 シラノール縮合触媒としては、例えば有機スズ化合物や酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンの反応物、飽和若しくは不飽和の多価カルボン酸又はその酸無水物、有機チタネート化合物等が挙げられる。これらの触媒は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

又、エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば脂肪族アミンや脂環族アミン、芳香
20 族アミン、ポリアミノアミド、イミダゾール、ジシアンジアミド、エポキシ変性アミン、マンニツヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミン、酸無水物、アルコール類、フェノール類等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

充填剤の具体例としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化
25 チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック等が挙げられる。これらの充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可塑剤の例としては、フタル酸エステル類や非芳香族2塩基酸エステル類、リン酸エステル等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば2

塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類、ポリプロピレングリコールやその誘導体、ポリスチレン類等が挙げられる。これら可塑剤は単独もしくは混合して使用できる。

溶剤には、炭化水素類、酢酸エステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類のごとき非反応性のものが挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、接着付与剤等が挙げられる。

(I) 成分、(I I) 成分を含有する本発明の硬化性樹脂組成物の製造法は特に限定されず、例えば(I) 成分、(I I) 成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて常温下又は加熱下で混練したり、適当な溶剤を少量使用して上記成分を溶解させ、混合したりする等の通常の方法が採用されうる。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより一層明らかにするために、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1)

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8%O₂/N₂で容器内を置換した。これに対して硫黄(1重量%のトルエン溶液)25μl、白金ジビニルジシロキサン錯体(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン:白金換算で3重量%のキシレン溶液)56μlを加え、攪拌しながら、DMS(ジメトキシメチルシラン)24.2gをゆっくりと滴下した。90℃で5時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留

去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の¹H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は98%であった。また得られた重合体の数平均分子量は約10,000であった（ポリマーA）。

（合成例2）

- 5 ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量20,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロペン
- 10 を添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8%O₂/N₂で容器内を置換した。これに対して硫黄（1重量%のトルエン溶液）24μl、白金ジビニルジシロキサン錯体（1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン：白金換算で3重量%のキシレン溶液）5
- 15 4μlを加え、攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）11.5gをゆっくりと滴下した。90℃で10時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の¹H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は98%であった。また得られた重合体の数平均分子量は約20,000であった（ポリマーB）。

20 （合成例3）

- ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加し
- 25 てメタノールを留去し、さらに3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体（1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン：白金換算で3重量%のキシレン溶液）30

μ l を加え、攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）9.0 g をゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の¹H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は82%であった。また得られた重合体の数平均分子量は約10,000であった（ポリマーC）。

（実施例1）

ポリマーAを用い、表1の組成（すべて重量部で表す。）で1液形組成物を作製し、以下に示す測定を行った。結果を表2に示す。

10 （1）硬化物引張り特性

硬化性樹脂組成物を厚さ3 mmで硬化させ（23℃×3日+50℃×4日）、JIS K 6301の3号形ダンベルを打ち抜き、引張り速度200 mm/minで引張り試験を実施し、50%伸長時モジュラス（M50）、100%伸長時モジュラス（M100）、破断強度（TB）、破断時伸び（EB）を測定した。

15 （2）接着強度

引張り剪断接着強さおよび剥離接着強さ（180度）を評価した。引張り剪断接着強さは、種々の基材（アルミニウムA1050P、ステンレス鋼板SUS304、冷間圧延鋼板、PVC、アクリル、樺材、寸法：100×25×2 mm）へ、硬化性樹脂組成物を厚さ60 μmで塗布し、養生後（23℃×3日+50℃×4日）、引張り速度50 mm/minで引張り試験を実施した。剥離接着強さは、JIS H 4000のアルミニウム板A1050P（200×25×0.1 mm）へ、硬化性樹脂組成物を厚さ約60 μmまたは2 mmで塗布し、養生後（23℃×3日+50℃×4日）、引張り速度200 mm/minで引張り試験を実施した。なお、表において、CFは凝集破壊を、TFは薄層破壊を、AFは界面破壊を、MFは材料破壊を、それぞれ表す。また、CF90AF10などある場合は、接着面積の破壊のうち90%の面積が凝集破壊CFであり10%の面積が界面破壊AFであることを表す。

25 （実施例2）

ポリマーBを用いた以外は実施例1と同様とした。結果を表2に示す。

(比較例 1)

ポリマーCを用いた以外は実施例1と同様とした。結果を表2に示す。

表1. 1液形硬化性樹脂組成物の配合

		実施例		比較例
		1	2	1
ポリマーA		100		
ポリマーB			100	
ポリマーC				100
エポキシ樹脂	エピコート828 ¹⁾	30	30	30
ケチミン	エピキュアH-30 ¹⁾	15	15	15
錫触媒	SCAT-1 ²⁾	2	2	2
反応性ケイ素基 含有化合物	A-187 ³⁾	3	3	3
	A-171 ³⁾	3	3	3
エポキシ希釈剤	エポライトM-1230 ⁴⁾	3	3	3
溶剤	メチルイソブチルケトン	4	4	4
膠漆炭酸カルシウム	白艶華CCR ⁵⁾	120	120	120

- 5 1) 油化シェルエポキシ(株)製, 2) 三共有機合成(株)製, 3) 日本ユニカー(株)製,
4) 共栄社化学(株)製, 5) 白石工業(株)製.

表 2. 1 液配合物評価結果

			実施例		比較例
			1	2	1
ダンベル 引張り物性	M50	MPa	3.20	1.95	2.20
	M100	MPa	—	2.54	3.05
	TB	MPa	3.25	3.38	3.12
	EB	%	55	230	100
引張り剪断 接着強さ (塗布厚： 60 μ m)	アルミ	MPa	6.01 (CF)	6.61 (CF)	5.46 (CF)
	SUS	MPa	4.75 (CF)	4.83 (CF)	4.13 (CF)
	鋼板	MPa	4.60 (CF)	4.79 (CF)	4.23 (CF)
	PVC	MPa	3.22 (CF)	3.83 (CF)	2.68 (CF90AF10)
	アクリル	MPa	3.36 (CF)	3.46 (CF)	3.08 (CF)
	樺材	MPa	4.00 (CF)	4.13 (CF)	3.90 (CF)
T形剥離 接着強さ	N/25mm		35.8 (CF)	50.6 (CF)	34.6 (CF)

CF：凝集破壊，TF：薄層破壊，AF：界面破壊，MF：材料破壊

(実施例 3)

表 3 の組成（すべて重量部で表す。）で 2 液形組成物を作製した以外は実施例 1 と同様の方法で、接着強度を測定とした。結果を表 4 に示す。

(実施例 4)

- 5 ポリマー B を用いた以外は実施例 3 と同様とした。結果を表 4 に示す。

(比較例 2)

ポリマー C を用いた以外は実施例 3 と同様とした。結果を表 4 に示す。

表 3. 2 液形硬化性樹脂組成物の配合

10

		実施例		比較例
		3	4	2
主 剤	ポリマー A	100		
	ポリマー B		100	
	ポリマー C			100
	膠漆炭酸カルシウム	カルファイン 200M ¹⁾	98	98
	3 級アミン系硬化剤	TAP ²⁾	5	5
	反応性ケイ素基含有 化合物	A-1100 ³⁾	3	3
		A-171 ³⁾	3	3
	酸化防止剤	ノクラック NS-6 ⁴⁾	3	3
	チキソ性付与剤	デイスパロン 305 ⁵⁾	4	4
硬 化 剤	エポキシ樹脂	エピコート 828 ⁶⁾	50	50
	膠漆炭酸カルシウム	カルファイン 200M ¹⁾	40	40
	重質炭酸カルシウム	ホワイトン SB ⁷⁾	13	13
	錫触媒	SCAT-1 ⁸⁾	1	1
	—	2-エチルヘキサン酸	1	1

1) 丸尾カルシウム(株)製, 2) 化薬アクゾ(株)製, 3) 日本ユニカー(株)製, 4) 大内新興化学(株)製, 5) 楠本化成(株)製, 6) 油化シェルエポキシ(株)製, 7) 白石カルシウム(株)製, 8) 三共有機合成(株)製.

表 4. 2 液配合物評価結果

			実施例		比較例
			3	4	2
ダンベル 引張り物性	M 5 0	M P a	—	3. 2 3	3. 8 2
	M 1 0 0	M P a	—	3. 7 0	—
	T B	M P a	3. 8 4	3. 9 0	4. 0 0
	E B	%	4 7	1 2 0	6 4
引張り剪断 接着強さ (塗布厚： 6 0 μ m)	アルミ	M P a	6. 3 5 (C F)	7. 4 7 (C F)	5. 5 0 (C F)
	P V C	M P a	3. 9 9 (C F)	4. 4 2 (C F)	3. 5 9 (C F)
	アクリル	M P a	3. 8 2 (C F)	4. 0 1 (M F)	3. 6 8 (C F 90 A F 10)
	棒材	M P a	4. 8 4 (C F)	5. 1 2 (C F)	4. 1 3 (C F)
引張り剪断 接着強さ (塗布厚： 2 m m)	アルミ	M P a	3. 7 5 (C F)	3. 9 8 (C F)	3. 6 9 (C F)
	P V C	M P a	3. 5 0 (C F)	3. 6 5 (C F)	3. 2 4 (T F)
	アクリル	M P a	2. 9 7 (C F)	3. 3 3 (M F)	2. 5 6 (C F 10 T F 60 A F 40)
	棒材	M P a	3. 4 6 (C F)	3. 6 2 (C F)	3. 3 1 (C F)
T 形剥離 接着強さ	N / 2 5 m m		4 5. 2 (C F)	6 7. 8 (C F)	4 1. 0 (C F)

C F : 凝集破壊, T F : 薄層破壊, A F : 界面破壊, M F : 材料破壊

表 2 及び表 4 から、実施例の引っ張り剪断接着強さや T 形剥離接着強さは比較例を上回っており、接着強度及び強靱性が改善されていることが分かる。また、引っ張り剪断試験では、基材として金属やプラスチック、木材を用いたが、比較例では一部、界面破壊（A F）や薄層破壊（T F）が見られたのに対して、実施例ではほとんどが凝集破壊（C F）であり、種々の被着体への接着性が向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

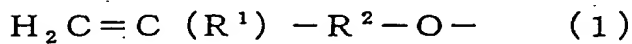
本発明により、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂のブレンド硬化物の強靱性、高剥離強度を維持したまま、硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さ、および種々の被着体への接着性が向上した硬化性樹脂組成物を提供できる。

請求の範囲

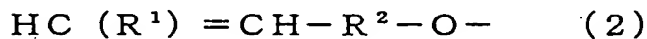
1. (I) 分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が $^1\text{H-NMR}$ 分析により
85%以上である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び、(I)
5 I) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

2. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体(I)は、

(a) 1分子中に一般式(1)：



10 (式中 R^1 は炭素数10以下の炭化水素基、 R^2 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2)：



(式中 R^1 は炭素数10以下の炭化水素基、 R^2 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体と、

(b) 一般式(3)：

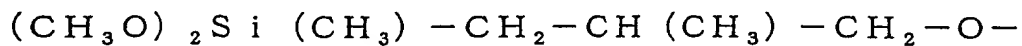


(式中 R^3 および R^4 はいずれも炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から
20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$
20 で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が二個以上存在する
25 時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2または3を、 b は0、1、または2をそれぞれ示す。また m 個の $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$ 基における b は異なってもよい。 m は0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させることにより得ら

れるものである請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

3. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体 (I) において反応性ケイ素基が導入された分子鎖末端が次式で表されるものである請求項 1 又は 2 記載

5 の硬化性樹脂組成物。



4. 更に、エポキシ基と反応し得る官能基及び反応性ケイ素基を有する化合物、又は、エポキシ基と反応性ケイ素基とを有する化合物を配合してなる請求項 1 ～

10 3 記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/00, C08G65/336, C08G81/00, C08G59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L71/00-71/14, C08G65/00-65/48,
C08G81/00-81/02, C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 91/15533, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 17 October, 1991 (17.10.91), Claims; page 4, upper right column, lines 3-8 &AU, 650871, B&EP, 476150, B&JP, 3-507017, A&US, 5296582, A&D E, 69115811, T2&ES, 2082203, T2	1-4
Y	JP, 4-292616, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 16 October, 1992 (16.10.92), Claims; [0020] (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-179744, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Claims; Par. No. [0015], [0036] - [0039] (Family: none)	1-4
A	EP, 109979, A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 13 June, 1984 (13.06.84), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 9-296046, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 April, 2000 (27.04.00)	Date of mailing of the international search report 16 May, 2000 (16.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-62205, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 5-287187, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00645

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L71/00, C08G65/336, C08G81/00, C08G59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L71/00-71/14, C08G65/00-65/48,
C08G81/00-81/02, C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 91/15533, A (鐘淵化学工業株式会社) 17. 10 月. 1991 (17. 10. 91) 特許請求の範囲及び第4頁右上欄第3-8行&AU, 65087 1, B&EP, 476150, B&JP, 3-507017, A& US, 5296582, A&DE, 69115811, T2&E S, 2082203, T2	1-4
Y	JP, 4-292616, A (鐘淵化学工業株式会社) 16. 10 月. 1992 (16. 10. 92) 特許請求の範囲及び【0020】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-179744, A (三洋化成工業株式会社) 18. 7 月. 1995 (18. 07. 95) 特許請求の範囲、【0015】及び【0036】-【0039】 (ファミリーなし)	1-4
A	E P, 109979, A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI K AISHA) 13. 6月. 1984 (13. 06. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 9-296046, A (三洋化成工業株式会社) 18. 11 月. 1997 (18. 11. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 7-62205, A (旭硝子株式会社) 7. 3月. 1995 (07. 03. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 5-287187, A (鐘淵化学工業株式会社) 2. 11 月. 1993 (02. 11. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4